

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成11年(1999)5月28日

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 5 頁)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウェーハに形成された薄膜に前記薄膜を溶解し得る溶解液を接触させることにより、前記薄膜を溶解して前記薄膜中に含有される不純物元素を溶解させ、次いで前記溶解液を蒸発させた後に、残る前記不純物元素に全反射蛍光X線法を適用する分析方法において、

前記ウェーハに形成された前記薄膜が多結晶シリコン膜である場合に前記溶解液としてフッ酸と硝酸との混酸であるフッ硝酸を使用することを特徴とする多結晶シリコン膜の分析方法。

【請求項2】 前記ウェーハに形成された前記多結晶シリコン膜に含有される前記不純物元素を分析するに際し、

前記フッ硝酸を溶解液保持棒の下端面と前記多結晶シリコン膜との間の所定の隙間に保持して、前記溶解液保持棒の下端面を前記多結晶シリコン膜の所定領域の全面に沿って順次移動させ、

前記溶解液保持棒の移動の終点において、前記所定領域における前記不純物元素が濃縮して集められた前記フッ硝酸を蒸発させた後に、残る前記不純物元素に全反射蛍光X線法を適用することを特徴とする請求項1に記載の多結晶シリコン膜の分析方法。

【請求項3】 前記多結晶シリコン膜の前記所定領域の全面に対する前記溶解液保持棒の前記下端面の移動が、水平に取り付けられた前記ウェーハの水平面内での回転と、前記溶解液保持棒の前記下端面が前記所定領域の周縁部から中心部へ向かう移動とを合成して行なわれることを特徴とする請求項2に記載の多結晶シリコン膜の分析方法。

【請求項4】 前記溶解液保持棒が前記フッ硝酸に耐性を有する含フッ素樹脂で作製されていることを特徴とする請求項2に記載の多結晶シリコン膜の分析方法。

【請求項5】 前記多結晶シリコン膜に接触させる前記フッ硝酸の温度を前記多結晶シリコン膜の溶解に適した温度に加温することを特徴とする請求項1に記載の多結晶シリコン膜の分析方法。

【請求項6】 前記不純物元素が鉄、ニッケル、コバルトであることを特徴とする請求項1に記載の多結晶シリコン膜の分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はウェーハに形成された多結晶シリコン膜の分析方法に関するものであり、更に詳しくは、ウェーハに形成される多結晶シリコン膜中の微量の元素を分析する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置の製造プロセスにおいては、周知のように、ウェーハの表面にSiO₂（酸化シリコン）膜を形成させたり、SiO₂膜にp型またはn型の

不純物を拡散させたり、また、SiO₂膜の上へ多結晶シリコン（Si）膜を形成させることが行なわれる。そして生産管理の面から、各工程において、例えばSiO₂膜の形成工程においては、ダミーとしてのウェーハにSiO₂膜を形成させた試料について、意図しない不純物、例えばFe（鉄）、Ni（ニッケル）、Cr（クロム）等による汚染の有無を知るための分析が行なわれる。その分析方法の一つに、X線を入射させた時に発生する蛍光X線によって不純物を分析する全反射蛍光X線（TRXRF）法がある。しかし、このTRXRF（Total Reflection X-ray Fluorescence）法では膜の深さ方向に50Å程度までしか分析できないので、例えば膜厚200Å程度のSiO₂膜の全体に含有される不純物元素を分析するためには、フッ酸（HF）によってSiO₂膜を溶解して不純物を溶解させた後、フッ酸を蒸発させて残る不純物を分析する濃縮TRXRF法が採用されている。そして、不純物元素の濃縮は、図1に一例として示す濃縮装置1によって行なわれる。

【0003】 図1を参照して、不純物元素の濃縮装置1は架台2の表面の一端部において軸受3に支持された回転軸4の頂部に、ヒータ内蔵部5、分析試料としての例えばSiO₂膜の形成されたウェーハWを載置するターンテーブル6が取り付けられており、ターンテーブル6は回転軸4の直下となる架台1の下方の図示されないモータによって回転される。また軸受3に近接して回転機構部7が設けられ、回転機構部7から延びる回転アーム8は、回転機構部7の直下となる架台1の下方の図示されないモータによって、架台1の表面に平行に回転される。そして、回転アーム8の先端部に取り付けられた支柱9の下端は架台1の表面を摺動し得るようになっている。また、支柱9の上端部には支持部10を介して取付けアーム11の根元部が固定され、取付けアーム11の先端部には溶解液保持棒12が垂直に取り付けられる。そして、回転アーム8が回転されると、溶解液保持棒12の下端面はターンテーブル6の周縁部Aの直上から中心部Cの直上へ向かって円弧状の移動されるようになっている。また溶解液保持棒12とウェーハWとの位置関係を示す図2を参照して、溶解液保持棒12はその下端面とターンテーブル6上のウェーハWとの間に所定の間隔Gをあけて垂直に取り付けられており、溶解液としてのフッ酸が溶解液保持棒12の下端面とウェーハWとの間に保持され、一般的には図1のヒータ内蔵部5のヒータによって加温される。

【0004】 そして不純物元素の濃縮は次のようにして行なわれる。すなわち、ターンテーブル6にウェーハWを固定して（図1にはウェーハWは示されていない）溶解液保持棒12の下端面の始点の位置をターンテーブル6の周縁部Aの直上に置き、回転アーム8を回転させる。これに伴い、溶解液保持棒12はその下端面とウェ

ーハWとの間にフッ酸を保持したまま円弧状に移動されてターンテーブル6の中心部Cの直上に至る。また、これと同時に溶解液保持棒12の移動に整合して連動されてターンテーブル6が回転されるようになっており、その結果、溶解液保持棒12の下端面は保持するフッ酸と共にウェーハWの全面を移動することになる。このようにして、ウェーハWの全面に形成されているSiO₂膜が溶解され、含有されている不純物元素がフッ酸に溶解されてウェーハWの中心部に濃縮され集められる。このフッ酸を加熱して蒸発させることにより、SiO₂膜全体に含有される不純物元素がウェーハWの中心部に濃縮されて残る。この不純物元素の濃縮物をTRXRF法によって分析するのが濃縮TRXRF法である。

【0005】このようにして、SiO₂膜やSi₃N₄（窒化シリコン）膜の成膜工程や、SiO₂膜へのp型またはn型の不純物の拡散工程における意図しない不純物による汚染がチェックされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】SiO₂膜やSi₃N₄膜はフッ酸に溶解されるので、SiO₂膜やSi₃N₄膜については上記のフッ酸を溶解液とする濃縮TRXRF法は極めて有用な分析方法であるが、多結晶シリコン膜はフッ酸に溶解されないので、フッ酸を溶解液とする濃縮TRXRF法を多結晶シリコン膜の分析に適用することができない。しかしまた、フッ酸を使用しないTRXRF法を適用しても十分な分析結果は得られない。すなわち、多結晶シリコンのグレインによる表面の凹凸がX線を散乱させるので、X線の全反射を前提とするTRXRF法ではバックグラウンドが増大してS/N比が低下し、分析方法としては適していないものの、全反射するように視射角0.1度程度とされるX線が膜内に入り得る深さ50Å程度までの汚染を分析することはできる。しかし、それ以上の深さの汚染は分析できないのが現状である。

【0007】従って、SiO₂膜、Si₃N₄膜の成膜工程や、SiO₂膜へのp型またはn型の不純物の拡散工程については、その工程における不純物元素による汚染や、その汚染と形成された膜の絶縁破壊電圧との相関等を解析し得るに対して、多結晶シリコン膜の成膜工程については同様な解析が不能であり、同一水準での評価ができないという問題がある。

【0008】本発明は上述の問題に鑑みてなされ、ウェーハに形成された多結晶シリコン膜の全体に含有される不純物元素の分析が可能である分析方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題は請求項1の構成によって解決されるが、その解決手段を説明すれば、ウェーハに形成された多結晶シリコン膜に含有される不純物元素は次のような方法で分析することができ

る。すなわち、フッ酸と硝酸との混酸であるフッ硝酸を溶解液とし、このフッ硝酸を多結晶シリコン膜に接触させて、多結晶シリコン膜を溶解して多結晶シリコン膜に含有されている不純物元素を溶解させる。そして、フッ硝酸を蒸発させて、後に残る不純物元素に全反射蛍光X線法を適用して分析する方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】上述したように、本発明の多結晶シリコン膜の分析方法は、ウェーハに形成された多結晶シリコン膜に含有される不純物元素を分析するに際して、フッ酸と硝酸との混酸であるフッ硝酸を溶解液とし、フッ硝酸を多結晶シリコン膜の所定領域に接触させて多結晶シリコン膜を溶解し、含有されている不純物元素を溶解させることによって行うが、溶解液としてのフッ硝酸に不純物元素を溶解させるには如何なる方法を採用してもよい。しかし、SiO₂膜等を濃縮TRXRF法で分析する場合に使用されている不純物元素の濃縮装置を転用するのが簡便である。すなわち、垂直な溶解液保持棒の下端面と多結晶シリコン膜の表面との間隙にフッ硝酸を保持させ、その状態で溶解液保持棒を多結晶シリコン膜の所定領域の全面に沿って順次移動させることにより所定領域に含有されている不純物元素を濃縮する方法である。従って、以下の実施例においては、図1を援用して説明する。

【0011】

【実施例】図1において、多結晶シリコン膜が全面に形成されたウェーハWを濃縮装置1のターンテーブル6に載置し固定する。一方、取付けアーム11の先端部に溶解液保持棒12をその下端面がターンテーブル6の周縁部Aの直上を移動の開始点として垂直に取り付ける。フッ硝酸を保持させる溶解液保持棒12にはフッ硝酸に耐性のある含フッ素樹脂、例えばポリ四エチレンの丸棒が適している。溶解液保持棒12の直径や、溶解液保持棒12の下端面と多結晶シリコン膜との間の間隙Gの大きさは特に限定されないが、保持させるフッ硝酸の溶解能力、保持安定性などの点から、溶解液保持棒12の直径は10mm程度、溶解液保持棒12の下端面と多結晶シリコン膜との間隙Gは1.5mm程度とするのが好ましい。この間隙Gにピペットを使ってフッ硝酸を注入するが、フッ硝酸はその表面張力によって図2によって示すような液状塊13を形成して保持される。

【0012】なお、溶解液として使用するフッ硝酸は、多結晶シリコン膜が溶解されればよく、フッ酸と硝酸のそれぞれの濃度や混合割合は特に限定されない。また、ターンテーブル6の直下の内蔵ヒータによってフッ硝酸は加温して使用するが、その温度は多結晶シリコン膜の溶解状態によって適宜決定される。

【0013】以降の不純物元素の濃縮方法は前述したSiO₂膜の場合と同様である。上記の状態からターンテーブル6を回転させると同時に、回転機構部7によって

回転アーム8を回転させる。回転アーム8の回転によって溶解液保持棒12の下端面はターンテーブル6の周縁部Aの直上から円弧を描いて中央部Cの直上へ移動するが、同時にターンテーブル6を溶解液保持棒12の移動にマッチングさせて回転されることにより、溶解液保持棒12の下端面に保持されているフッ硝酸の液状塊13はウェーハWの多結晶シリコン膜の全面にくまなく接触し、その多結晶シリコン膜の表面からウェーハWとの界面に至る深さまで溶解され、含有されている不純物元素の全てが溶解されて、溶解液保持棒12の移動の終点であるウェーハWの中心部に濃縮して集められる。

【0014】その後、フッ硝酸を加熱して蒸発させ、残る不純物元素に全反射蛍光X線法を適用することにより、不純物元素の種類と量が分析される。不純物元素の種類はFe(鉄)、Ni(ニッケル)、Cr(クロム)が主たるものであるが、これら遷移金属の場合の分析の検出下限は、フッ硝酸を使用しないTRXRF法の場合には 1×10^{10} atoms/cm²であったものが、フッ硝酸を使用する濃縮TRXRF法を採用することによって $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9$ atoms/cm²程度に向上し、極く微量の分析が可能となった。

【0015】本発明の実施の形態による多結晶シリコン膜の分析方法は以上のように構成され作用するが、勿論、本発明はこれに限られることなく、本発明の技術的思想に基づいて種々の変形が可能である。

【0016】例えば本実施の形態においては、多結晶シリコン膜に含有される不純物の濃縮に際し、溶解液保持棒12の下端面と多結晶シリコン膜との間にフッ硝酸を保持させ、その状態を維持して溶解液保持棒12をウェーハWの周縁部から中心部へ円弧状に移動させると同時に、ウェーハWを回転させることによってフッ硝酸を多結晶シリコン膜の全面に接触させて不純物元素を濃縮したが、これ以外の濃縮を採用してもよい。例えば固定したウェーハWの多結晶シリコン膜の周端部に形成させた囲い内にフッ硝酸を収容して多結晶シリコン膜を溶解し、含有される不純物元素を所定の地点に残すようにフッ硝酸を蒸発させてもよい。その他、フッ硝酸の蒸気を多結晶シリコン膜の全面に接触させ、液体として回収する操作を繰り返すことによって不純物を濃縮し得る。

【0017】また本実施の形態においては、溶解液保持棒12の下端面と多結晶シリコン膜との間の間隙Gにフッ硝酸を保持させたが、下端面を多結晶シリコン膜に接触させたポリ四フッ化エチレンのチューブまたは細管の内部にフッ硝酸を保持させ、その状態を維持して多結晶シリコン膜の所定領域の全面にチューブまたは細管を移動させ、不純物元素を濃縮するようにしてもよい。

【0018】また本実施の形態においては、溶解液保持棒12をウェーハWの周縁部から中心部に向けて円弧状に移動させたが、直線状に移動させるようにしてもよい。また、溶解液保持棒12をウェーハWの中心部から周縁部へ移動させるようにしてもよい。

【0019】また本実施の形態においては、溶解液保持棒12をウェーハWの周縁部から中心部へ向かって移動させてウェーハ全面における多結晶シリコン膜中の不純物元素を分析したが、溶解液保持棒の移動の開始点または終点の位置を変えて多結晶シリコン膜の一部分における不純物元素を分析することもできる。

【0020】

【発明の効果】本発明は以上に説明したような形態で実施され、次ぎに記載するような効果を奏する。

【0021】多結晶シリコン膜の膜厚に関係なく、その表面から下地のウェーハWとの界面に至るまでに含有されている不純物元素の分析が可能となるので、半導体装置の製造の多結晶シリコン膜形成工程における不純物元素による汚染の管理がSiO₂膜形成工程、Si₃N₄膜形成工程、SiO₂膜へのドーピング工程と同等の検査水準で可能となり、製造される半導体装置の信頼性を向上させる。

【図面の簡単な説明】

【図1】濃縮装置の概略斜視図である。

【図2】溶解液保持棒とウェーハとの位置関係を示す図である。

【符号の説明】

1……濃縮装置、4……回転軸、5……ヒータ内蔵部、6……ターンテーブル、7……回転機構部、8……回転アーム、9……支柱、10……支持部、11……取付けアーム、12……溶解液保持棒、13……フッ硝酸の液状塊、G……間隙、W……ウェーハ。

取付けアーム 11

ターンテーブル 6

溶解液保持棒 12

ヒーター内蔵部 5

回転軸 4

2

3

7

8 回転アーム

9

10

Figure 1 is a schematic diagram of a dissolution apparatus. It shows a vertical rod (12) with a dissolution liquid (13) inside, positioned above a turntable (6) which is rotating (indicated by G). The rod is supported by a stand (W).

DERWENT-ACC-NO: 1999-377651

DERWENT-WEEK: 199938

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polycrystalline silicon film
analysis method for semiconductor device manufacture -
involves applying fluoro nitric acid consisting of
mixture of hydrofluoric acid and nitric acid on
polycrystalline silicon film
formed on wafer

PATENT-ASSIGNEE: SONY CORP[SONY]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0307145 (November 10, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 11145230 A		May 28, 1999	
005	H01L 021/66		N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 11145230A	N/A	
1997JP-0307145	November 10, 1997	

INT-CL (IPC): G01N001/28, G01N023/223 , H01L021/66

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11145230A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The holder rod (12) supplies fluoro nitric acid that is obtained as mixture of hydrofluoric acid and nitric acid to polycrystalline silicon film formed on a wafer. The impurity element contained in the silicon film is dissolved by fluoro nitric acid when the wafer is rotated.

DETAILED

DESCRIPTION - The fluoro nitric acid is made to evaporate.
The impurity
element in the silicon film is analyzed with total
reflection fluorescent X-ray
process.

USE - For semiconductor device manufacture.

ADVANTAGE - Enables analysis of impurity element in
boundary surface of wafer
regardless of film thickness of silicon film. Reduces
influence of impurity
element during formation of SiO₂ film, Si₃N₄. DESCRIPTION
OF DRAWING(S) - The
figure shows the schematic perspective view of
concentration apparatus. (12)
Holder rod.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: POLYCRYSTALLINE SILICON FILM ANALYSE METHOD
SEMICONDUCTOR DEVICE

MANUFACTURE APPLY FLUORO NITRIC ACID CONSIST
MIXTURE HYDROFLUORIC
ACID NITRIC ACID POLYCRYSTALLINE SILICON FILM
FORMING WAFER

DERWENT-CLASS: S03 U11

EPI-CODES: S03-E04F1; S03-E06D; S03-E13D; U11-C01J2;
U11-F01A5;

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-282677